

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-311356

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/19			G 0 2 F 1/19	
C 0 8 F 290/06			C 0 8 F 290/06	
299/02	MRV		299/02	MRV
C 0 8 G 59/20	NHR		C 0 8 G 59/20	NHR
59/40	NKH		59/40	NKH

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 21 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-150421	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22)出願日	平成8年(1996)5月23日	(71)出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
		(72)発明者	助川 健 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72)発明者	吉田 卓史 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物

## (57)【要約】

【課題】 ガラスからなる光部品と屈折率整合がとれ、ホトクロミック（以下、P Cと略記）材料を溶解でき、通常の紫外線硬化樹脂と同等の光エネルギーで硬化できる、フッ素化樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 フッ素化された多官能エポキシ樹脂、及び/又は、フッ素化された多官能エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を含む硬化性の主剤、樹脂を硬化させるための硬化剤、可視光に感光性を持たせるための増感剤としてベリレン、あるいはその誘導体化合物、樹脂の屈折率を可変とするP C材料、及び該P C材料の溶解性を促進する溶解促進剤を必須構成要素としてなる可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物。他に希釈剤、増粘剤等を添加してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素化された多官能エポキシ樹脂、及び／又は、フッ素化された多官能エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を含む硬化性の主剤、樹脂を硬化させるための硬化剤、可視光に感光性を持たせるための増感剤としてベリレン、あるいはその誘導体化合物、樹脂の屈折率を変変とするホトクロミック材料、及び該ホトクロミック材料の溶解性を促進する溶解促進剤を必須構成要素としてなることを特徴とする可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1において、樹脂組成物の粘度を低下させるための希釈剤、及び／又は、樹脂組成物の粘度を増加させるための増粘剤を添加してなることを特徴とする可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2において、樹脂の屈折率を変変とするホトクロミック材料が、ジアリールエテン系ホトクロミック材料であることを特徴とする可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的应用、特に平面型光導波回路の光学回路において、回路の一部の屈折率変化を誘起することによる平面型光導波回路を伝搬する光の位相制御を目的とする可視光硬化性屈折率可変のフッ素化樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】平面型の光導波回路が主に光通信の用途に開発が進められている。平面型光導波回路は、分岐回路、合波回路、光スイッチ回路、光干渉回路等、種々の機能を持った光回路を1つの基板上に集積できるため、光通信等の用途に用いられており、プラスチック、石英ガラス、多成分ガラス等からなる平面型光導波回路が開発されている。このような平面型光導波回路においては、回路を伝搬する光の位相を制御することで、回路を動的に制御することが試みられている。従来、このような光位相を変える目的には、熱による効果と応力による効果を用いたものが開発されている。熱を使ったものは、平面型光導波回路の必要部分上面にヒーターを設ける方法で、これに通電加熱してヒーター部分の光導波路の屈折率を局部的に変えることで光位相を制御するもので、通常、T<sub>O</sub>効果と呼ばれている。T<sub>O</sub>効果を用いる方法は、再現性や制御性が良く、また応答速度もミリ秒で速いが、屈折率の変化幅が小さいこと、ヒーターを用いるためにその制御回路や電源が必要となり、実質的に素子サイズが大きくなるのが欠点である。一方、応力を用いる方法は、平面型光導波路の上面に局部的に応力の大きい薄膜を設けて光導波路に応力をかけ、これにより局部的に屈折率を変える方法である。この方法は、制御回路や電源等の付加的な電気回路、装置は不要で素子は小さくなるものの、応力の大きい薄膜の作製、応力の

制御、応力調整のための薄膜形成、トリミング等、多大な労力を要する。また、屈折率の調整による光位相調整も応力緩和やトリミングによる一方向のみ可能であり、位相を繰り返し変化させるような用途、例えば、光スイッチには使用できない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ホトクロミック材料（以下、PC材料と略す）を含有した可視光硬化性のフッ素化エポキシ樹脂、及び／又は、フッ素化エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を主剤とする組成物であって、平面型光導波回路のクラッドやコアの一部を用いることにより、PC材料の可逆的化学構造変化に伴う屈折率変化で光導波回路の光位相を可逆的に制御することを主眼としているが、このような目的に用いられるPC材料を担持させる樹脂としては、トリフルオロエチルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体が知られている〔アプライド フィジクス レターズ (App. Phys. Lett.)、第65巻、第2919～2921頁(1994)〕。しかし、この樹脂は、平面型光導波回路を作る石英ガラスや多成分ガラスとの密着性が悪く、長期の使用には耐えない。一方、石英ガラスや多成分ガラスからなる光学部品の接着には、光硬化性のフッ素化エポキシ樹脂組成物、あるいはフッ素化エポキシ（メタ）アクリレート樹脂組成物が用いられている。しかし、これらはすべて紫外光に感光性を持つものであった。紫外光にしか感光性がないため、PC材料を混合すると、PC材料の持つ大きな紫外部の光吸収帯のために硬化性が著しく低下すること、樹脂の硬化に伴う多大な紫外線の照射でPC材料の劣化が発生すること、及びフッ素化率が高いためにPC材料の溶解性が低いこと等の問題から本発明の用途には用いることができなかった。本発明の目的は、上記のような問題点を解決した、可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は、可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物に関する発明であって、フッ素化された多官能エポキシ樹脂、及び／又は、フッ素化された多官能エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を含む硬化性の主剤、樹脂を硬化させるための硬化剤、可視光に感光性を持たせるための増感剤としてベリレン、あるいはその誘導体化合物、樹脂の屈折率を変変とするPC材料、及び該PC材料の溶解性を促進する溶解促進剤を必須構成要素としてなることを特徴とする。第2の発明は、第1の発明において、樹脂組成物の粘度を低下させるための希釈剤、及び／又は、樹脂組成物の粘度を増加させるための増粘剤を添加してなることを特徴とする。第3の発明は、上記第1又は第2の発明において、樹脂の屈折率を変変とするPC材料が、ジアリールエテン系PC材料で

あることを特徴とする。

【0005】本発明は、平面型光導波回路のクラッドやコアの一部として用いることにより、PC材料の可逆的な化学構造変化に伴う屈折率変化で光導波回路の光位相を可逆的に制御することを目的とした可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物であって、上記の課題を解決するために、PC材料を含有し、かつ、可視光硬化性を付与したフッ素化エポキシ樹脂、及び／又は、フッ素化エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を主剤とする組成物（以下、可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂と略す）を見出したものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明における、主要な問題の解決は、第一に、低屈折率のエポキシ樹脂組成物あるいはエポキシ（メタ）アクリレート樹脂組成物を用いた点にある。本発明に用いられる樹脂の屈折率は、特に石英ガラスからなる平面型光導波回路に用いる場合には、PC材料の含有により屈折率が上昇するため、石英ガラスより屈折率の低いことが必要である。このため、本発明ではフッ素化した樹脂を用いている。第二の問題の解決としては、このようなフッ素化した樹脂はPC材料のような芳香族、共役系を持つ炭化水素系化合物の溶解性が極めて低くなり、光位相を十分に变化させるほどの屈折率変化をもたらず可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物を構成できないとの点が挙げられる。本発明では、可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物の一成分として溶解促進剤を見出し、これを加えることでこの問題を解決した。第三の問題としては、従来公知の、光学用樹脂、光学用接着剤等の用途に用いられるフッ素化エポキシ樹脂組成物、あるいはフッ素化エポキシ（メタ）アクリレート樹脂組成物が紫外光硬化性である点が挙げられる。本発明の可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物では、樹脂の屈折率制御のためにPC材料を含有する。PC材料は一般に芳香族、共役系を持つ炭化水素系化合物であり、紫外部に大きな光吸収帯を有する。このため、単に紫外光硬化性樹脂にPC材料を含有させるだけでは、樹脂の硬化性が著しく低下する。また、樹脂の硬化に多大な紫外線照射が必要となり、PC材料の劣化が発生する。これを解決するには、樹脂の硬化に有効な可視光に光吸収を有する増感剤を加えれば良いが、通常の可視光増感剤は一般に芳香族、共役系を持つ炭化水素系化合物であり、

本発明に用いるようなフッ素化された樹脂に対する溶解性が低い。本発明者らは、種々の公知の可視光増感剤の溶解性と増感効果を検討した結果、唯一、ベリレン、及びベリレン誘導体のみが、フッ素化された樹脂組成物に溶解し、かつ、優れた増感作用を有することを見出した。また、本発明における増感剤（ベリレン、又はベリレン誘導体）を用いることで、後述するように、通常のエポキシ樹脂の硬化に用いられるオニウム塩、メタロセン錯体類を硬化剤に用いることができる。本発明は、上記の主要な3つの課題を同時解決した可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物である。

【0007】硬化性エポキシ樹脂、あるいは、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、その用途、使用方法により種々の添加物を加えて用いられるのが通例である。本発明の第2の発明における可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物も同様に、樹脂を使用 방법에適した粘度に調整するための添加剤を加えた可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物である。本発明の第3の発明におけるジアリールエテン系PC材料は、通常のPC材料と異なって室温では熱逆反応が起こらず、光照射により任意の屈折率に調整でき、また、長期間その屈折率を保持することができるため、本発明の可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物においては特に有効であった。更に付け加えれば、本発明の可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物では、他の構成要素として、例えば、フッ素化されていないエポキシ樹脂やエポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ブタジエンアクリレート樹脂等の各種アクリレート樹脂（フッ素化されていても良い）、又はその変成物のほか、接着性を増すためのカップリング剤等を含んでいても良い。

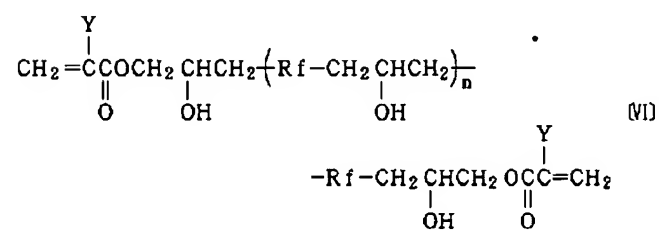
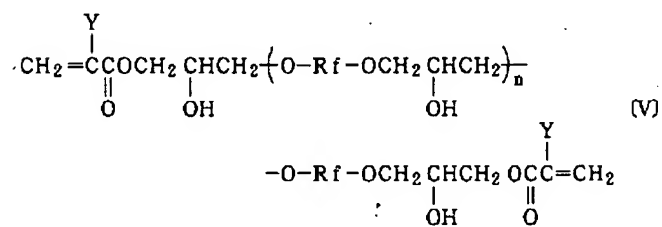
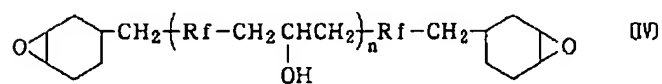
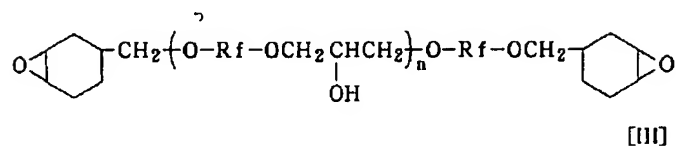
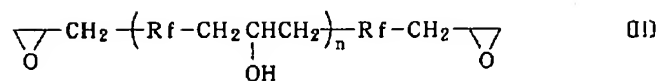
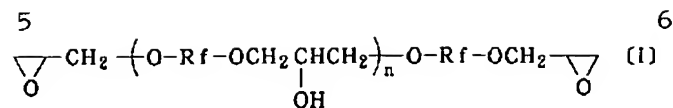
【0008】本発明に用いられるフッ素化された多官能エポキシ樹脂、フッ素化された多官能エポキシ（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、ビスフェノール系化合物、ベンゼン系化合物、ジフェニルエーテル系化合物、シクロヘキサン系化合物、グリコール系化合物、ビニルエーテル系化合物のフッ素化物が用いられるが、化学構造にフッ素を持つ多官能エポキシ樹脂、多官能エポキシ（メタ）アクリレート樹脂であれば特に限定されない。本発明で特に好ましく用いられる化合物例を一般式（化1）における式I～式VIで以下に示す。

【0009】

【化1】

(4)

特開平9-311356

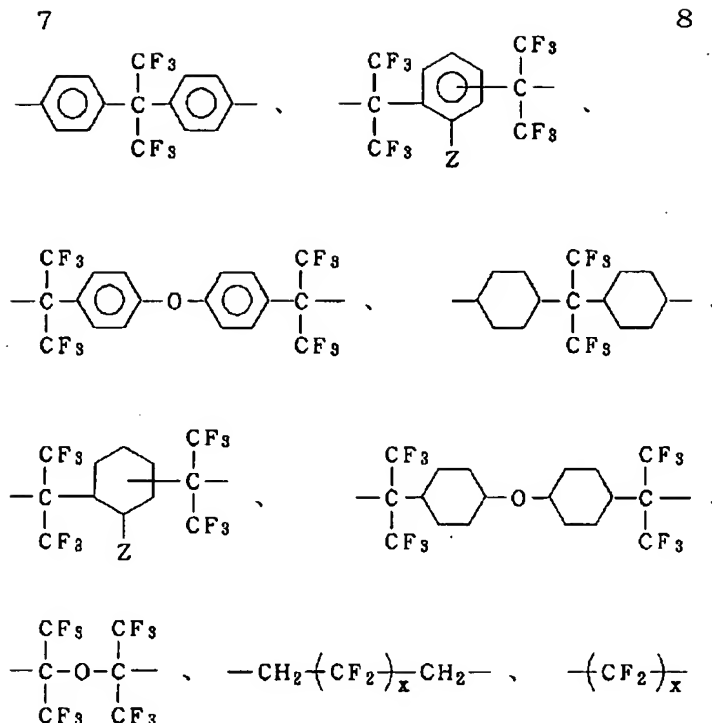


【0010】〔式中、Rfは下記式(化2) :

30\*【化2】

【0011】

\*



【0012】で表される基を示し、nは、0、又は任意の正数を示す。Yは、H、又はCH<sub>3</sub>を示す。xは、1から36の整数を示す。Zは、H、又はC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>のフルオロアルキル基を示す]

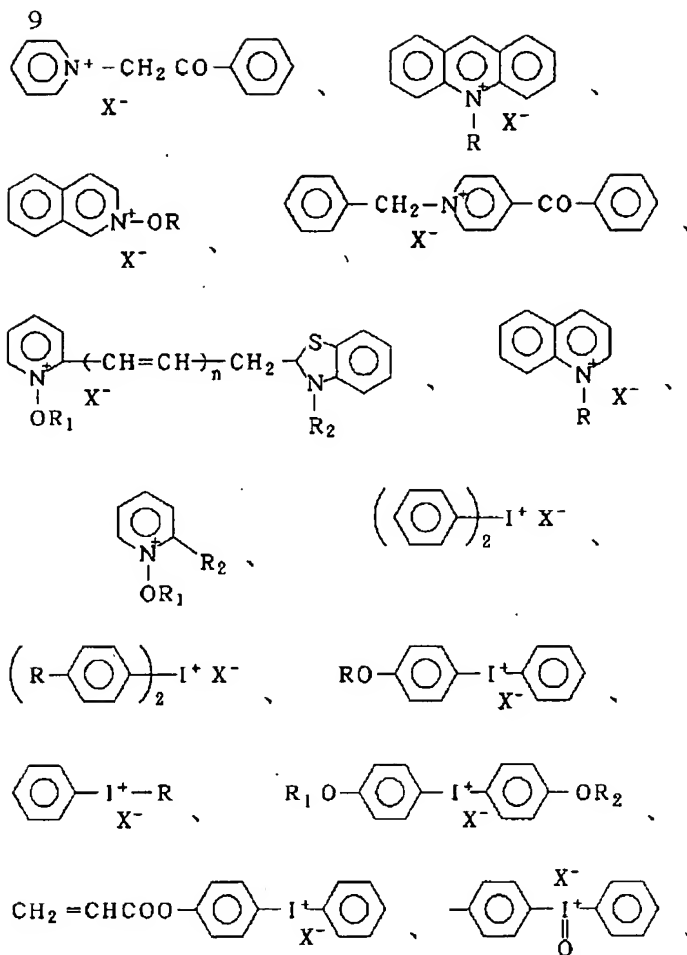
【0013】本発明におけるフッ素化エポキシ樹脂、及び/又は、フッ素化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂を含む主剤は、上記、フッ素化された多官能エポキシ樹脂やエポキシ(メタ)アクリレート樹脂が複数種で構成されていても良いし、少なくとも1成分としてフッ素化された多官能エポキシ樹脂や多官能エポキシ(メタ)アクリレート樹脂が含まれていれば、フッ素化されていない多官能エポキシ樹脂や多官能エポキシ(メタ)アクリレート樹脂が含まれていても良い。このように、フッ素化されていない多官能エポキシ樹脂や多官能エポキシ(メタ)アクリレート樹脂を構成成分に含ませることは、屈折率の調整、硬化性の調整、樹脂組成物相互の相溶性の調整等に有効である。更に、これらの多官能エポキシ樹脂やエポキシ(メタ)アクリレート樹脂をオリゴマーとしてそのまま、あるいは他の成分と混合して用いても良い。一般に、硬化性エポキシ樹脂やエポキシ(メタ)アクリレート樹脂の製造では、生成物は、単量体から数量体、オリゴマー、固体高分子までその沸点等により取り分けられる。これらの生成物は、それぞれ粘性が異なり、接着剤等としての用途により使い分けられる。\*

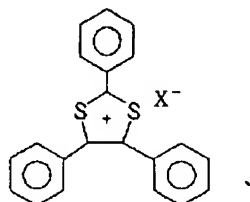
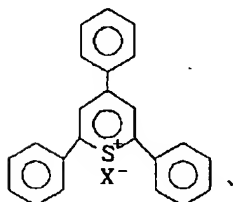
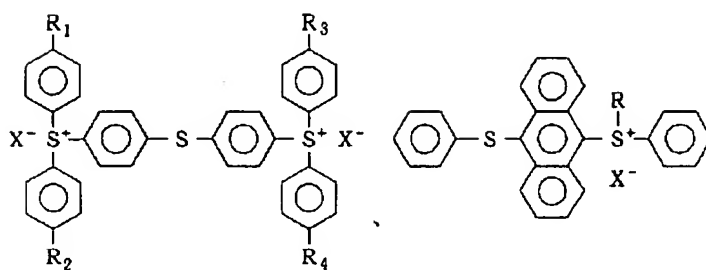
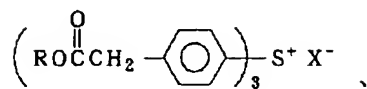
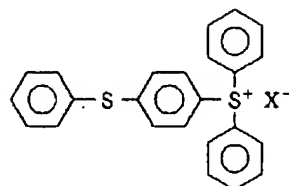
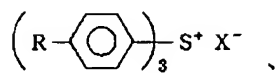
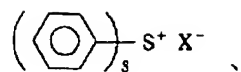
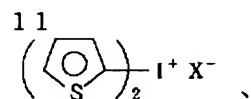
\*本発明においても、主剤を構成するフッ素化エポキシ樹脂、フッ素化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂の使い方はこれと同様である。

【0014】本発明に用いられる硬化剤は、いわゆるオニウム塩、メタロセン錯体が好適に用いられる。オニウム塩としては、アンモニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレンニウム塩、アルソニウム塩等が用いられる。なお、これらの硬化剤は、単量体、多量体、オリゴマー、ポリマーの化学構造であっても良い。各硬化剤の化学構造は特に限定されないが、通常、エポキシ樹脂の硬化に有効性が知られている公知の化合物を任意に選択して使用することができ、例えば、「イメージング用有機材料」(有機エレクトロニクス材料研究会編、1993年7月8日、ぶんしん出版発行)に記述されているオニウム塩、メタロセン錯体を使うことができる。例示すれば、以下の式(化3)で表される各化合物、及びその誘導体を挙げるることができる。硬化剤の濃度は、用いる硬化剤の活性度、反応性により異なるが、通常、10%(重量%)以下の濃度で用いられる。より好適には、5%以下で十分であり、特に反応性の高いものでは1%以下で用いられる。

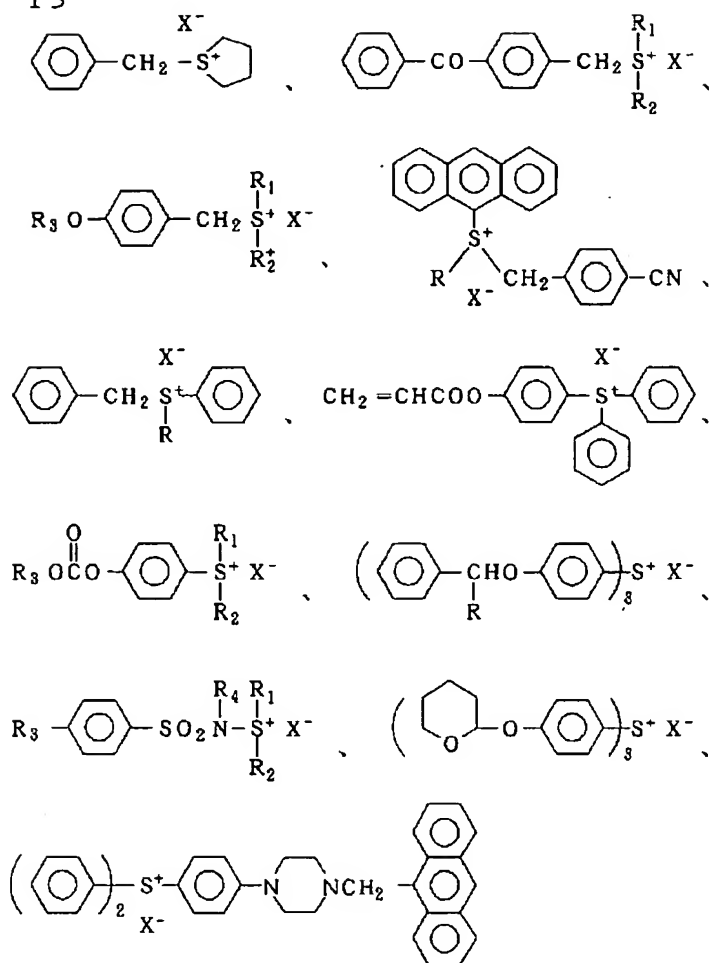
【0015】

【化3】

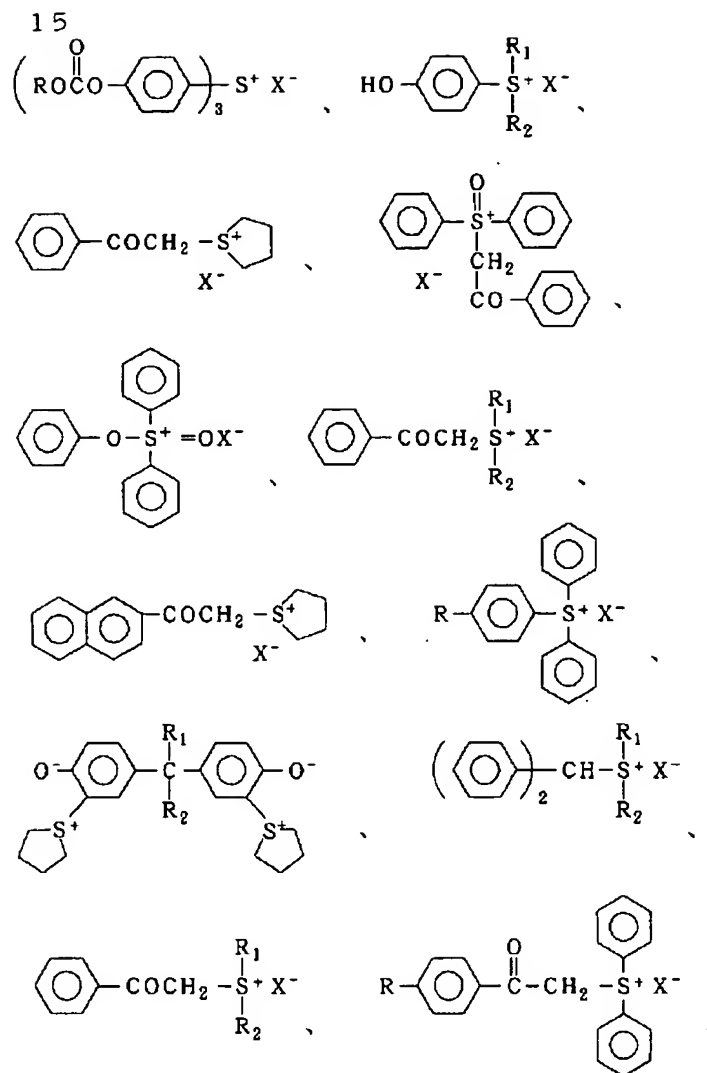





13

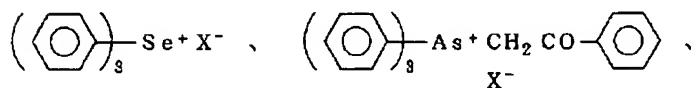
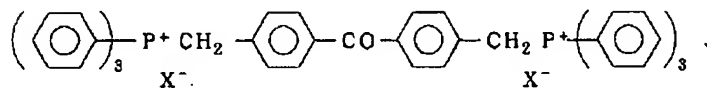
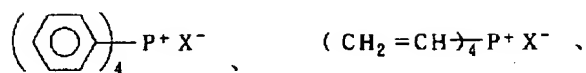
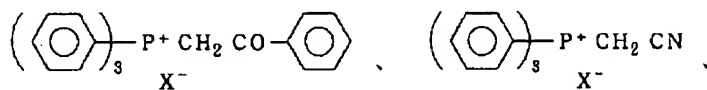
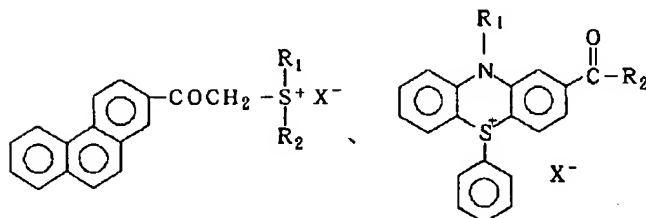
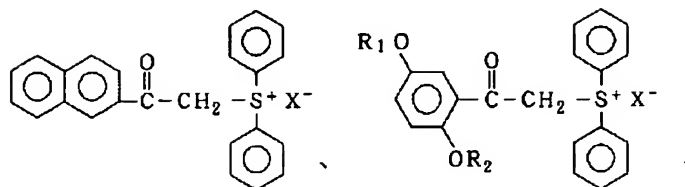


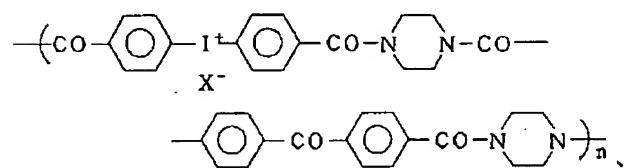
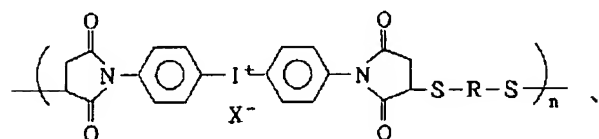
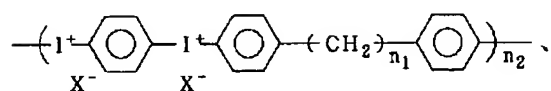
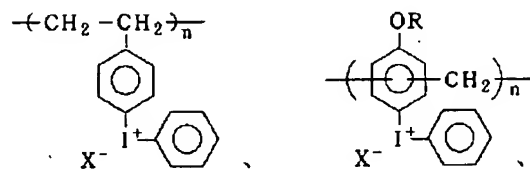
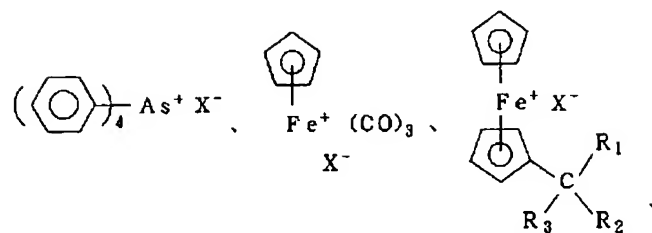




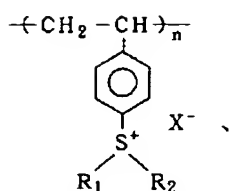
17

R=H、Cl、Br、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、、

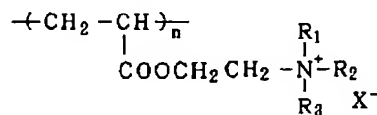
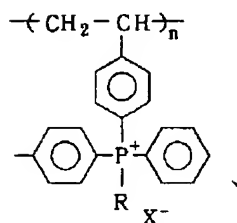
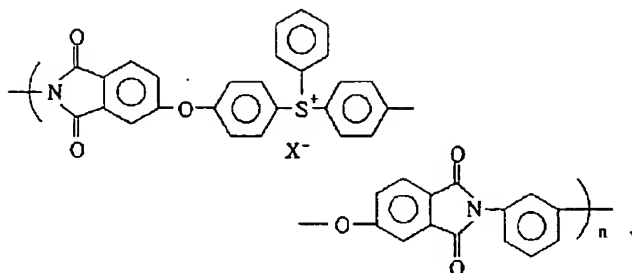
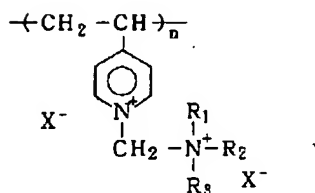
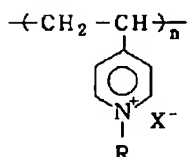
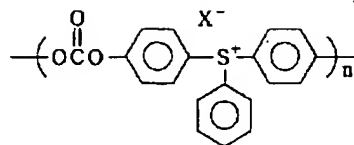


$$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{Se}^+\text{X}^-, (\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{As}^+\text{X}^-,$$


21



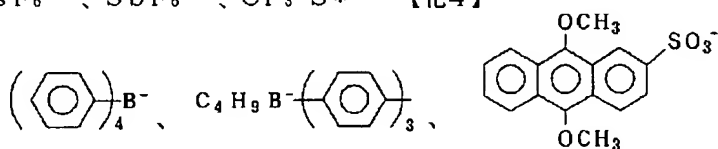
22



【0016】特に、指定しない限り、R、及びR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、H、又はC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>のアルキル基、フルオロアルキル基、若しくはフェニル基を示し、互いに同じでも異なっても良い。X<sup>-</sup>は、ハロゲンイオン、B<sub>4</sub>F<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、あるいは下記式(化4)：

【0017】

【化4】



【0018】で表される陰イオンを示す。

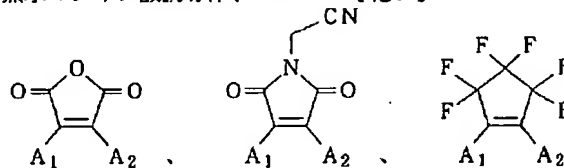
【0019】本発明の可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物においては、可視光に感光性を持たせるための増感剤としてペリレン、あるいはペリレン誘導体化合物が必須構成要素として含まれる。ペリレン単独でも十分な溶解性と光増感効果が得られるが、ペリレンに炭素数1～18のアルキル基を置換したペリレン誘導体化合物を用いることで本発明の可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物に対する溶解性を向上でき、より効果的な増感効果が得られる。置換位置は特に限定されず、本発明者らが検討した結果では、炭素数6のアルキル基を※50

40※置換することで最も良い結果が得られた。光増感剤の濃度は、溶解性と樹脂の厚さを勘案して決められる。厚く用いられる場合には、光学濃度を減らして深さ方向に均一に光が当たるようにしなければならない。逆に、薄い場合には濃度を高めて光学濃度を上げることが必要である。本発明者らが調べた結果では、10μmの厚さに対しては、添加量が組成物全体(100部)のおおむね0.2～0.8重量部程度で良い結果が得られた。

【0020】本発明で用いられるPC材料としては、スピロピラン類、スピロオキサジン類、フルギド類、ジチエニルエテン類、ジインドリルエテン類、ジアリールエ

23

テン類などが使用できるが、特にジアリールエテン類は熱逆反応が起きなく屈折率を任意の値で保持できるため特に好ましい。ジアリールエテン類のPC材料としては、下記式(化5)で示す、無水マレイン酸誘導体、マ\*



無水マレイン酸系

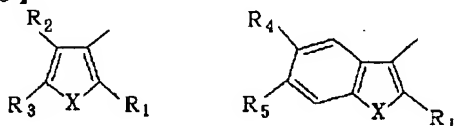
マレイミド系

パーフルオロシクロペンテン系

【0022】但し、上記式中のA<sub>1</sub> 及びA<sub>2</sub> は下記式(化6)で示されるチエニル基、ビニル基、ベンゾチエニル基、又はインドリル基を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> は同一でも異なっても良い。

【0023】

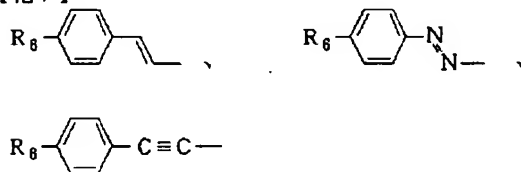
【化6】



【0024】上記式中、Xは、硫黄、又は炭素数1~8のアルキル置換窒素を表す。また、R<sub>1</sub> は炭素数1~8のアルキル基を表す。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>の置換基は限定されないが、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、で良い結果が得られる。また、下記式(化7)で表される置換基でも良い。

【0025】

【化7】



【0026】上記式中、R<sub>6</sub>の置換基は限定されないが、水素、アルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、シアノ基で良い結果が得られる。

【0027】本発明に用いられるPC材料の溶解促進剤としては、PC材料を溶解し、エポキシ基、炭素-炭素二重結合などの反応性置換基を有し、かつ、フッ素化された多官能エポキシ樹脂やエポキシ(メタ)アクリレート樹脂と良く相溶するものであれば限定されないが、本発明者らの検討によれば、下記式(化8)で示される化合物は、特に有効であった。

【0028】

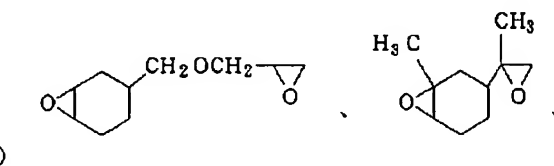
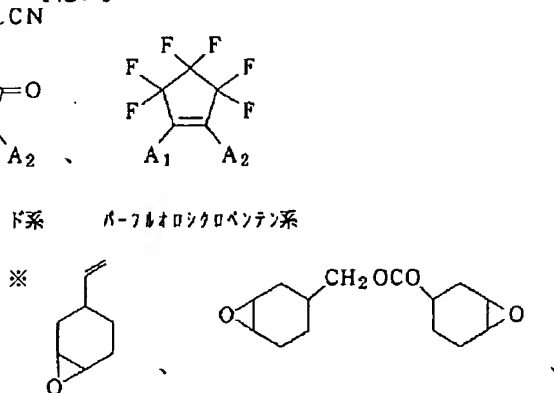
【化8】

24

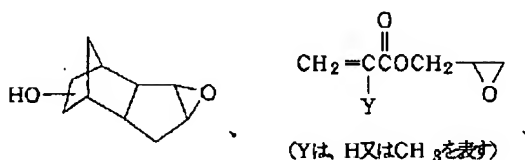
\*レイミド誘導体、パーフルオロシクロペンテン誘導体が好ましいが、特にこれに限定されるものではない。

【0021】

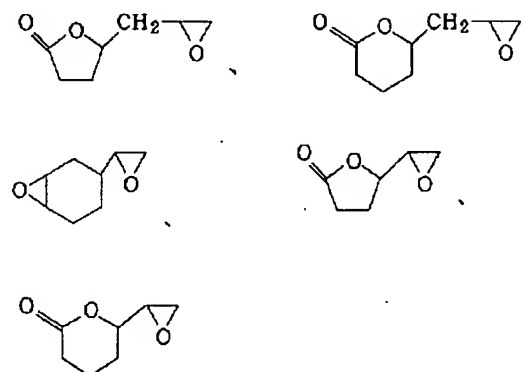
【化5】



20



30



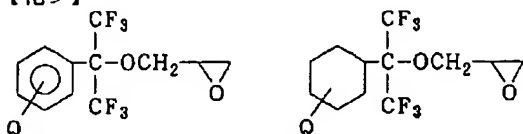
【0029】本発明で用いられる希釈剤としては、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等の炭素数2~25のアルキルモノグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ドデカンジオールジグリシジルエーテル、ペンタエリトリールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、p-ter-ブチルフェニルグリシジルエー

25

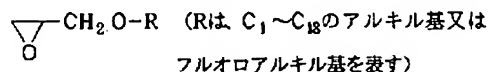
テル、アリルグリシジルエーテル、テトラフルオロプロピルグリシジルエーテル、オクタフルオロベンチルグリシジルエーテル、ドデカフルオロオクチルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、リモネンジオキシド、リモネンモノオキシド、 $\alpha$ -ピネンエポキシド、 $\beta$ -ピネンエポキシド、シクロヘキセンエポキシド、シクロオクテンエポキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシドなどのほか、下記構造式(化9)で表されるエポキシ基を有する化合物を用いることができる。

【0030】

【化9】



(Qは、H、Cl、Br、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基又はフルオロアルキル基のいずれかを表す)

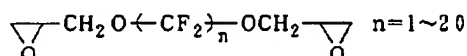
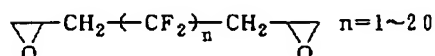
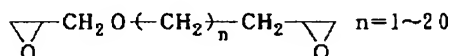
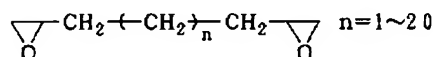


10

【0031】更に、他の反応性を持つ希釈剤として、スチレン、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチニル(メタ)アクリレート変成物、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、及び下記の

【0032】

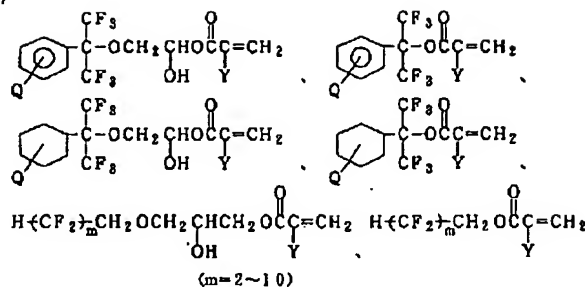
【化10】



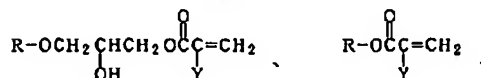
30

27

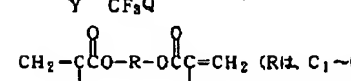
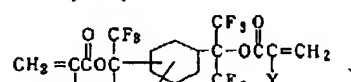
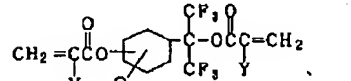
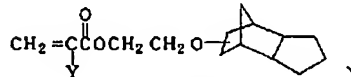
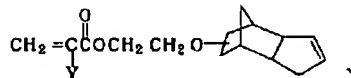
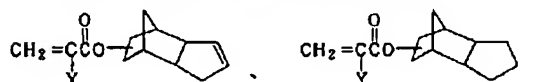
28



( $m=2\sim 10$ )



(Rは、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基又はフルオロアルキル基)



(Qは、H、Cl、Br、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基又はフルオロアルキル基のいずれかを表す。Yは、H又はCH<sub>3</sub>を表す)

【0033】増粘剤としては、前記第1の発明で示されたフッ素化された多官能エポキシ樹脂やフッ素化された多官能エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、式(化1)とフッ素化されていない多官能エポキシ樹脂や多官能エポキシ(メタ)アクリレート樹脂とから作られる多量体、オリゴマー、及び、フッ素化されていない多官能エポキシ樹脂や多官能エポキシ(メタ)アクリレート樹脂とから作られる多量体、オリゴマーが用いられる。また、主剤と相溶性の良い高分子化合物を用いても良い。このような高分子化合物の例としては、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートの重合体やこれとメチルメタクリレートの共重合体が挙げられる。なお、本発明の可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物においては、その用途に応じて、他の添加剤、例えば、接着性を増すための接着助剤、耐水性を増すための耐水助剤等、通常、公知の各種添加剤を適宜添加して用いても良い。

【0034】本発明の好適例は、フッ素化された多官能エポキシ樹脂、及び／又は、フッ素化された多官能エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を含む硬化性の主剤、オニウム塩あるいはメタロセン化合物等からなる硬化剤、

30 \* ペリレンあるいはその誘導体からなる増感剤、ジアリールエテン系に代表されるPC材料、及びPC材料の溶解促進剤を必須成分とする可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物である。従来、PC材料を含有してなる有機高分子系の屈折率制御材料としては、トリフルオロエチルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体にPC材料を添加したものが知られていたが、硬化性のエポキシ系樹脂を用いたものは見出されていなかった。本発明では、可視光に感光性を持たせ、かつ、PC材料の溶解性促進剤の添加等により、硬化性のエポキシ樹脂組成物、及び／又は、エポキシ(メタ)アクリレート組成物でも屈折率可変な樹脂組成物を構成できることを明らかにした。本発明の樹脂を用いることにより、平面型光導波回路のクラッド層やコアとして搭載したときに、顕著な信頼性の向上効果が見られた。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明の可視光硬化性屈折率可変フッ素化エポキシ樹脂組成物を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の各例において、部は特に断らない限り、重量部を意味す

29

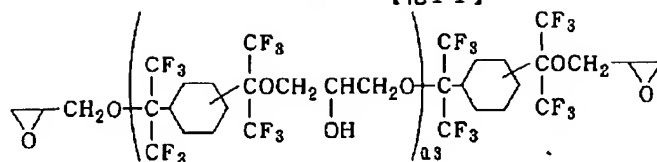
30

【0036】実施例1

下記式(化11)：

\*【0037】

\*【化11】

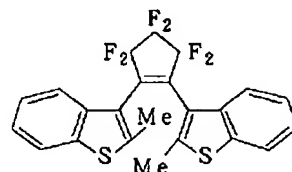
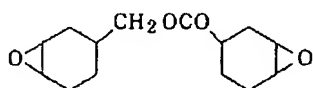


(エポキシ当量290)

【0038】で示されるエポキシ樹脂主剤(以下、CH 10※  
EPと略す)が80部、下記式(化12)：

【0039】

【化12】

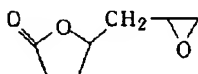


(以下、PC-1と略す)

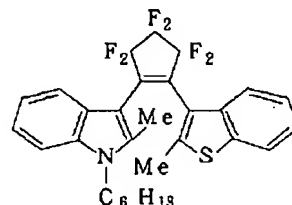
【0040】で示される溶解促進剤(以下、Sol A-  
1と略す)、又は、下記式(化13)：

【0041】

【化13】



20

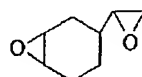


(以下、PC-2と略す)

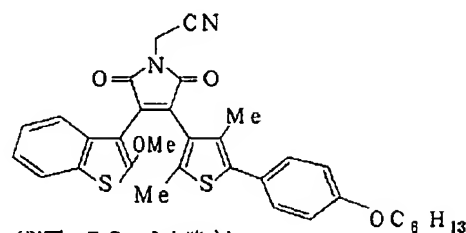
【0042】で示される溶解促進剤(以下、Sol A-  
2と略す)、又は、下記式(化14)：

【0043】

【化14】



30

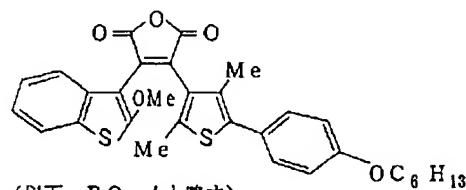
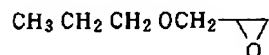


(以下、PC-3と略す)

【0044】で示される溶解促進剤(以下、Sol A-  
3と略す)が20部からなるフッ素化樹脂組成物を調製  
した。比較として、溶解促進剤Sol A-1及びSol  
A-2の替わりに、下記式(化15)：

【0045】

【化15】



(以下、PC-4と略す)

【0046】で示される希釈剤(以下、PRGEと略  
す)を20部とした組成のフッ素化樹脂組成物を作製し  
た。作製した2つの組成物に対して下記式(化16)：  
(Me=メチル基)

【0047】

【化16】

※

【0048】で示される4種のジアリールエテン系PC  
材料の溶解性を調べた結果を表1及び表2に示す。本発  
明における溶解促進剤により高いPC材料の溶解性が得  
られることがわかる。

【0049】

【表1】



表 1

溶解促進剤	PC材料	樹脂100部に対する溶解量(部)
So1A-1	PC-1	5
So1A-1	PC-2	8
So1A-1	PC-3	6
So1A-1	PC-4	6
So1A-2	PC-1	6
So1A-2	PC-2	9
So1A-2	PC-3	6
So1A-2	PC-4	6
So1A-3	PC-1	7
So1A-3	PC-2	10
So1A-3	PC-3	8
So1A-3	PC-4	9

【0050】

\* \* 【表2】

表 2 (比較例)

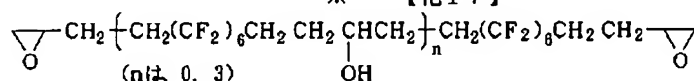
希釈剤	PC材料	樹脂100部に対する溶解量(部)
PRGE	PC-1	2.5
PRGE	PC-2	4
PRGE	PC-3	3
PRGE	PC-4	3

【0051】実施例2

※ 【0052】

下記式(化17)：

※ 【化17】

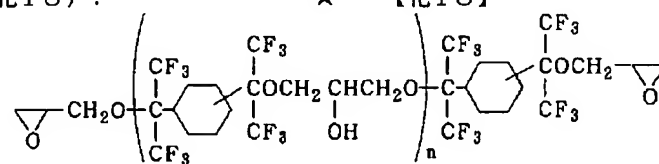


【0053】で示されるエポキシ樹脂(以下、GLEP

★ 【0054】

-6と略す)と下記式(化18)：

★ 【化18】



【0055】で示されるエポキシ樹脂(以下、CHEP-Sと略す。室温で固体)を用意して、GLEP-6とCHEP-Sの混合比を45:35としたフッ素化エポキシ樹脂主剤を作製した。溶解促進剤として、So1A-3をエポキシ樹脂主剤80部に対して20部、下記式(化19)：

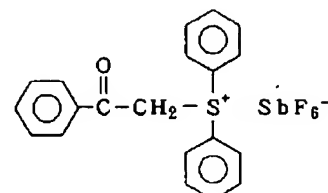
【0056】

【化19】

【0057】で示される硬化剤(以下、PSC-1と略

☆ す)が、エポキシ樹脂主剤と溶解促進剤の混合物100

50部に対して0.5部、増感剤として、ベリレンを0.3



## 33

部、PC材料としてPC-2を8部からなるフッ素化樹脂組成物を調製した。スライドガラス上に調製した可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物を約50 $\mu$ l、約1cm<sup>2</sup>の面積で乗せて試料とし、スチロールシャーレの中に入れた。スチロールシャーレの上に、紫外線カットフィルター（東芝ガラス製 L-42）を乗せて、光源からの紫外光を遮断した。光源には200Wキセノン灯（ケンコー製、バンドルファイバー付）を用いて、試料から10cmの距離にバンドルファイバーの光射出口を置いた。所定の時間光照射することで、可視光での硬化性を調べた。結果を表3に示す。比較のために、光\*

表 3

増感剤	添加量 (部)	溶解性	光照射時間 (分)			
			1 分	2 分	5 分	10分
ベリレン	0.3	良	○	◎		

【0059】

※20※【表4】

表 4 (比較例)

増 感 剤	添加量 (部)	溶解性	光照射時間 (分)			
			1 分	2 分	5 分	10分
アズレン	0.5	良	×	×	×	×
ベンジル	0.5	良	×	×	×	×
ナフタセン	0.5	僅かに溶解	×	×	×	×
ペンタセン	0.3	僅かに溶解	×	×	×	×
フェナントレキノン	0.5	良	×	×	×	×

(表中、◎は硬化した状態、○は硬化が開始された状態、×は全く硬化してない状態を示す)

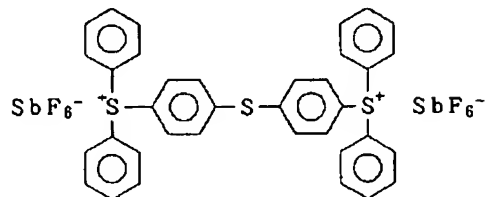
## 【0060】実施例3

実施例2と同様にしてエポキシ樹脂主剤を用意した。溶解促進剤としてS○1A-3を用いて、エポキシ樹脂主剤と溶解促進剤の比を45:35とした。硬化剤として、下記式(化20)：

【0061】

【化20】

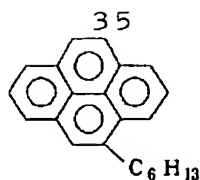
40★



★ 【0062】で示される硬化剤（以下、PSC-9と略す）を用い、増感剤として、下記式(化21)：

【0063】

【化21】



【0064】で示される化合物（以下、ペリレン-6と略す）を、PC材料としてPC-4を用いて、フッ素化樹脂組成物を構成した。実施例2と同様にして可視光で硬化させた。なお、硬化剤の添加量は、エポキシ樹脂主剤と溶解促進剤の混合樹脂100部に対して2部とした。同様に、増感剤の添加量は0.7部、PC材料は8部とした。増感剤を加えたものでは、約2分で硬化反応の開始した様子が見られて、表面が皮膜となり、全体が粘稠となった。そのまま可視光の照射を続けたところ、5分で硬化して硬くなった。

#### 【0065】比較例1

比較例として、増感剤を除いた試料を用意し、可視光及び紫外光での硬化性を調べた。増感剤を除いたものに実施例2と同様にして可視光を照射した結果では、10分間光照射した後でも硬化反応の起きた様子は見られなかった。次に、この増感剤を除いたものを新たに作製して、150Wのキセノン-水銀灯（バンドルファイバー付）を実施例2の可視光照射と同様に、但し、紫外線カットフィルターとスチロールシャーレの上部蓋を除いて、直接紫外光が当るようにして硬化性を調べた。約10分の紫外光照射で、粘性が増したが、硬化には至らなかった。これは、加えられているPC材料が紫外部に大きな光吸収帯を持っているため、硬化剤に効果的に光が吸収されないためである。また、約10分間の紫外光照射で、PC材料が劣化して淡黄褐色の着色が見られ、このため、硬化しないことと併せて、屈折率変化、調製材料としての使用には不適であった。

#### 【0066】実施例4～7

表 5

	PC材料の種類	PC材料が開環状態の屈折率	PC材料が閉環状態の屈折率	屈折率の変化幅
実施例4	PC-1	1.4393	1.4395	0.0002
実施例5	PC-2	1.4434	1.4444	0.001
実施例6	PC-3	1.4408	1.4416	0.0008
実施例7	PC-4	1.4417	1.4426	0.0009

#### 【0068】実施例8

エポキシ樹脂主剤として、実施例2で用いたGLEP-6を45部、溶解促進剤として、SOLA-3を20部、希釈剤として、下記式（化22）：

#### 【0069】

#### 【化22】

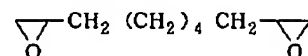
#### 36

\*実施例2と同様にしてエポキシ樹脂主剤を用意した。ただし、GLEP-6とCHEP-Sの混合比を45：35とした。溶解促進剤としてSOLA-3を用いて、エポキシ樹脂主剤と溶解促進剤の比を45：35とした。これに、硬化剤としてPSC-1をエポキシ主剤と溶解促進剤からなる組成物100部に対して0.5部、同様にして増感剤としてペリレンを0.3部、PC材料として、PC-1、PC-2、PC-3、PC-4をそれぞれ、6部、8部、7部、8部を別々に混合して、4種のフッ素化樹脂組成物を作製して、試料とした。試料は、作製後、ボア径0.5μmのフィルターでろ過した。各試料をスピンコート法を用いてシリコン基板上に塗布し、4μm厚の硬化した薄膜とした。なお、スピンコート法での薄膜作製では、スピンコート中には、実施例2で用いたキセノン灯を上部10cmの距離から紫外光カットフィルターを介して可視光照射しながら行い、その後、75℃、1時間の熱処理を加えて硬化させた。作製した各薄膜試料について、PC材料の可逆的反応、つまり、上記4種のPC材料が開環状態（消色状態）にある時と閉環状態（発色状態）にある時の違いによる屈折率の変化を調べた結果を表5に示す。なお、屈折率の測定は、光波長、1.55μmで行った。いずれも、光照射によるホトクロミック反応で屈折率の調整が可能であり、開環体と閉環体の可逆的なホトクロミック反応に応じて屈折率は上下した。なお、実施例4と実施例5で作製した樹脂組成物の薄膜について、PC材料の開環状態と閉環状態における屈折率を室温・暗所で80時間放置後、測定したが、変化しなかった。また、100回の開環、閉環反応を乾燥窒素中で繰り返した後でも、屈折率変化幅は変わらなかった。

#### 【0067】

#### 【表5】

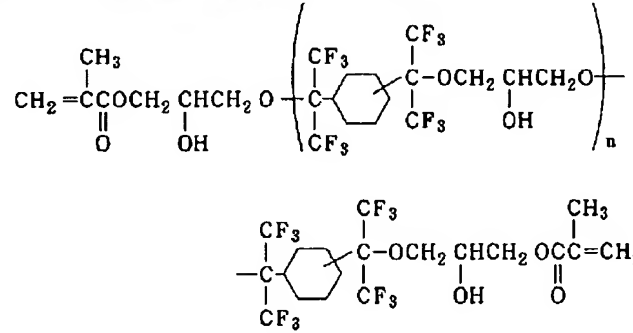
※



【0070】で表される化合物を5部、増粘剤として、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとメチルメタクリレートの40：60の共重合体（重量平均分子量7.5万）を用意して、添加量を30部とした。硬化剤には、PSC-1を、エポキシ樹脂主剤と溶解促進

37

剤と希釈剤と増粘剤からなる混合物100部に対して0.5部を添加し、増感剤にはベリレンを用いて0.3部、PC材料には、PC-2を用いて8部として、樹脂組成物を作製した。実施例2と同様にして硬化性を調べたところ、2分で硬化の開始が認められ、5分で硬化した。硬化後の樹脂は均質であり、含まれる各成分の析出は起こらなかった。実施例4〜7と同様にして含まれる\*



(n, 0.2)

【0073】で示されるエポキシメタクリレート樹脂とCHEP-S（但し、n=1.1）を40:40で混合した主剤が80部、溶解促進剤としてSOLA-3を20部とした。実施例4〜7と同様にして硬化剤、増感剤、PC材料を含む4種の試料を作製した。実施例4〜7と同様にしてシリコン基板上に薄膜を作製して、PC※

\* PC材料の可逆反応に応じた硬化後の樹脂膜の屈折率変化を測定したところ、PC材料の開環状態で1.4406、閉環状態で1.4416に増加した。

【0071】実施例9〜12

下記式（化23）：

【0072】

【化23】：

※材料の可逆的光反応による屈折率変化を調べた結果を表6に示す。いずれも、光照射によるホトクロミック反応で屈折率の調整が可能であり、開環体と閉環体の可逆的なホトクロミック反応に応じて屈折率を上下した。

【0074】

【表6】

表 6

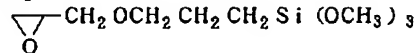
	PC材料の種類	PC材料が開環状態の屈折率	PC材料が閉環状態の屈折率	屈折率の変化幅
実施例9	PC-1	1.4484	1.4487	0.0003
実施例10	PC-2	1.4525	1.4536	0.0011
実施例11	PC-3	1.4493	1.4502	0.0009
実施例12	PC-4	1.4505	1.4513	0.0008

【0075】実施例13

GLEP-6とCHEP-Sの40:40に混合したエポキシ主剤を80部に、溶解促進剤としてSOLA-3を20部添加した。この組成物100部に対して、硬化剤としてPSC-1を0.5部、増感剤としてベリレンを0.3部、PC材料としてPC-2を8部、接着補助剤として、下記式（化24）

【0076】

【化24】



【0077】で表される化合物を0.8部添加して可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物を作製した。石英基板上に作製された、両端に3dBカプラーを持ち、2つのアーム部長さが4cm、該2つのアーム部の長さ3cm部分にクラッドがつけられていない。マハツエ★50

★ンダー型の石英製平面型光導波回路（アーム部を導波する光の位相を変えることで、光スイッチとして動作する）を用意した。クラッドがつけられていないアーム部に、作製した可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物を紫外光をカットしたキセノン灯で光照射しながら、20μm厚に塗工した。塗工後、75℃で1時間の熱処理を加えて樹脂の硬化を完結させ、光スイッチ素子とした。片方のアームに塗工された樹脂に光が当たらないように遮蔽して、石英基板面から光照射により、PC材料の開環状態、閉環状態を繰り返して光スイッチとしての動作を調べた。素子の損失は3dB、スイッチの消光比は16dBであり、光スイッチとして動作することがわかった。また、この素子動作性能は、室温で6ヶ月以上放置後も変化しなかった。

【0078】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明

は、フッ素化された多官能エポキシ樹脂、及び／又は、フッ素化された多官能エポキシ（メタ）アクリレート樹脂を主剤として、PC材料を含む可視光硬化性屈折率可変フッ素化樹脂組成物であって、その特徴は、屈折率を低くするために石英ガラスや多成分ガラスからなる光部品と屈折率整合がとれる、可溶化促進剤を加えること

でPC材料を溶解できる、可視光増感剤の添加によりPC材料の劣化を伴わずに通常の紫外線硬化樹脂と同等の光エネルギーで硬化できる、点にあり、屈折率を繰返し変化させることができるため、光部品、特に平面型光導波回路の光位相調整のための構成材料として用いることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G02B 1/04

G02B 1/04

// C09K 9/02

C09K 9/02

B

(72)発明者 星野 光利

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 石川 篤

東京都墨田区墨田五丁目17番4号 鐘紡株  
式会社内

(72)発明者 海老沢 文博

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 堀川 幸雄

東京都墨田区墨田五丁目17番4号 鐘紡株  
式会社内

(72)発明者 村田 則夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 椋澤 誠

東京都墨田区墨田五丁目17番4号 鐘紡株  
式会社内

(72)発明者 有島 功一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 小林 立也

東京都墨田区墨田五丁目17番4号 鐘紡株  
式会社内